

Refractory article, refractory composition and method for manufacturing a refractory article for metallurgical processes

Publication number: DE19936292

Publication date: 2001-02-15

Inventor: BARTHA PETER (DE); JANSEN HELGE (DE)

Applicant: REFRATECHNIK HOLDING GMBH & CO (DE)

Classification:

- **international:** **C04B35/101; C04B35/66; C04B35/101; C04B35/66;**
(IPC1-7): B22C1/22; C04B35/66

- **European:** C04B35/101; C04B35/66

Application number: DE19991036292 19990802

Priority number(s): DE19991036292 19990802

Also published as:



EP1074529 (A2)



EP1074529 (A3)



EP1074529 (B2)



EP1074529 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19936292

Abstract of corresponding document: **EP1074529**

A refractory moulding, comprising an alpha -Al₂O₃, beta -Al₂O₃, calcium hexaaluminate (CA6) and calcium dialuminate (CA2) phase mixture, is new. A refractory moulding comprises a mineral oxidic component which has the composition (by wt.) 80-99% Al₂O₃, 1-20% CaO and 0-5% usual impurities and which is formed of an alpha -Al₂O₃, beta -Al₂O₃, calcium hexaaluminate (CA6) and calcium dialuminate (CA2) phase mixture. Independent claims are also included for the following: (i) a mix, especially for producing the above refractory moulding; (ii) a process for producing the above refractory moulding, especially using the above mix; and (iii) use of the above mix for production of pressed or rammed mouldings or as a rammable, sprayable or repair material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

17 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 36 292 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 22 C 1/22
C 04 B 35/66

21 Aktenzeichen: 199 36 292.0
22 Anmeldetag: 2. 8. 1999
23 Offenlegungstag: 15. 2. 2001

DE 199 36 292 A 1

71 Anmelder:
Refratechnik Holding GmbH & Co. KG, 85737
Ismaning, DE
74 Vertreter:
Patentanwälte Dr. Solf & Zapf, 81543 München

72 Erfinder:
Bartha, Peter, Dr., 37120 Bovenden, DE; Jansen,
Helge, Dr., 37133 Friedland, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 25 02 464 B2
DE 44 01 374 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Feuerfester Formkörper sowie feuerfester Versatz und Verfahren zur Herstellung des Versatzes und eines Formkörpers für metallurgische Prozesse

57 Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Formkörper, der als mineralische, oxidische Komponente im wesentlichen 80 bis 99 Masse-% Al₂O₃ und 1 bis 20 Masse-% CaO enthält, wobei die mineralische, oxidische Komponente im wesentlichen aus einem Phasengemenge von = -Al₂O₃, -Al₂O₃, Calciumhexaaluminat und Calciumdialuminat ausgebildet ist sowie einen Versatz zur Herstellung des Formkörpers und Verfahren zu dessen Herstellung.

DE 199 36 292 A 1

Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Formkörper nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie einen Versatz, insbesondere zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers für metallurgische Prozesse nach dem Oberbegriff des Anspruchs 16, und ein Verfahren zum Herstellen des Versatzes und des Formkörpers nach dem Oberbegriff des Anspruchs 38.

In der Eisen-, Stahl- und NE-Metallindustrie werden die verwendeten Reaktions- und Transportgefäße mit feuerfestem Material ausgemauert oder mit sogenannten Stampfmassen ausgekleidet. Derartige Gefäße sind im Roheisenbereich beispielsweise Torpedopannen, oder Roheisenpannen und im Stahlbereich Konverter wie Aufblas- oder bodenblasende Konverter, in denen aus dem Roheisen Rohstahl gewonnen wird. Ferner werden sogenannte Stahlgießpannen und Behandlungsflächen für sekundärmetallurgische Prozesse (Stahlveredelung) aber auch nachfolgende Baueinheiten entsprechend feuerfest ausgekleidet.

Im Verlauf der Erzeugung von Stahl über den Hochofen und Blaskonverter ändern sich die Schlackenzusammensetzung und der pH-Wert (Basizität) der Schlacken erheblich. Während Roheisen eine saure bis neutrale Schlacke ($c/s < 1,5$) aufweist, sind Konverter- und Pfannenschlacken basisch. Außerdem werden bestimmte Stahlschmelzen, wie Lösschmelzen, wie Ferrochrom und Ferronickel sowie Nichteisenmetalle mit Schlacken erzeugt, welche im Laufe des Prozesses ihren pH-Wert bzw. ihre Basizität ändern. Ferner ist es üblich, daß die metallurgischen Gefäße sowohl bei Güten verwendet werden, die mit sauren als auch mit basischen Schlacken abgedeckt sind.

Zur Auskleidung der metallurgischen Gefäße für den Roheisenbereich (Torpedopanne, Roheisenpanne) werden vorzugsweise gebrannte oder phenolharz- oder pechgebundene Steine auf der Basis von Tonerde (Al_2O_3) oder Andalusit verwendet. Im Bereich der Stahlerzeugung ist es üblich, phenolharz- oder pechgebundene Steine bzw. Auskleidungen auf der Basis Magnesia (MgO) und Graphit einzusetzen. Derartige Steine bzw. Massen weisen einen hohen Anteil des Kohlenstoffträgers (Graphit) auf, wobei der Kohlenstoff nicht nur durch den Graphit, sondern auch durch den Kunstharz-binder bzw. Teer oder Pech ausgebildet wird.

Die Aufgaben der Kohlenstoffträger sind komplex. Kohlenstoff hat jedoch im wesentlichen die Funktion, die Verschlackung der Formkörper zu minimieren, indem er die Benetzbarkeit der Oberfläche verringert und zudem offene Poren schließt, welche im Eindringen durch Kapillarkräfte erleichtern können.

Im Gebrauch verschleiben feuerfeste Formkörper aufgrund verschiedener Vorgänge. Zum einen ist es bekannt, daß dünne, schlackeinfilierte oberflächliche Schichten des Formkörpers durch Auflösung und Abtragung bzw. Abplatzung verschleiben. Man spricht von einem thermomechanischen Verschleiß. Dieser Verschleiß wird extrem verstärkt, wenn ein Stein mit neutralem bis saurem Grundstoff (Tonerde, Andalusit, Schamotte, etc.) mit basischen Schlacken in Kontakt tritt. Zwischen den basischen Schlacken und den neutralen bis sauren Steinen kommt es zu einer heftigen Reaktion, die zur schnellen Zerstörung, insbesondere durch Auflösung des feuerfesten Steines führt. Umgekehrt reagieren Steine mit basischen Basismaterial (Magnesia, Magnesia-Kohlenstoff, Dolomit, etc.) heftig mit neutralen bis sauren Schlacken, was jeweils ebenfalls zu einer umgebenden Zerstörung des Steins durch Abtragung bzw. Auflösung führt.

Hieraus folgt, daß entsprechende metallurgische Gefäße je nach Schlackenzusammensetzung gewechselt werden müssen oder, aber, daß in Prozessen, wo dieses nicht möglich ist, die Gefäße zur Erzeugung unterschiedlicher Produkte verwendet werden müssen, ein extremer Verschleiß der feuerfesten Auskleidung der Gefäße hingegenommen werden muß.

Ein Steintyp, der eine gewisse Beständigkeit gegenüber Schlacken mit unterschiedlichen pH-Werten bzw. mit wechselnden pH-Werten (Basizitäten) aufweist, ist der Chrommagnesiasstein, auch Magnesiaschmelzstein genannt. Der Chrommagnesiasstein wird im wesentlichen aus Magnesia (MgO) und Chromerz ausgebildet, wobei derartige Steine üblicherweise im keramischen Brand hergestellt werden. Durch seine Eigenschaft, wechselnde Basizitäten gut vertragen zu können, ist er z. B. bei der Erzeugung von Nichteisenmetallen zur Zeit praktisch konkurrenzlos. Der Chrommagnesiasstein hat bei seinen guten Anwendungseigenschaften jedoch einen gravierenden Nachteil. Das in dem Stein vorhandene Chrom wird während des Gebrauchs zu Cr^{6+} oxidiert. Cr^{6+} ist jedoch zum einen toxisch und zum anderen wasserlöslich. Die Entsorgung dieser Steine ist daher sehr problematisch, da in einer normalen Deponie das Cr^{6+} austritt und sich im Sickerwasser wiederfindet. Zudem bestehen Gesundheitsgefahren beim Ausbrechen derartiger Ausmauerungen, da das Cr^{6+} auch auf die Haut wirkt. Bei den ständig steigenden Umweltauflagen und Auflagen bezüglich der Arbeitssicherheit ist daher zu erwarten, daß der Entsorgungsaufwand dieses Materials auf Dauer in keinem vernünftigen Verhältnis zu seinem Nutzen mehr steht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein feuerfestes Material zu schaffen, das eine hohe Beständigkeit gegenüber Schlacken mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen, insbesondere unterschiedlichen bzw. wechselnden pH-Werten (Basizitäten) bei gleichzeitiger unproblematischer Handhabung und unproblematischer Entsorgung aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein feuerfestes Material gelöst, das als Hauptkomponente ein mineralisches oxidisches Material aufweist, welches sich chemisch aus 80 bis 99% Al_2O_3 und 1 bis 20% CaO zusammensetzt, wobei das mineralische oxidische Material des einsatzbereiten Steins ein Phasengemenge aus $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$, Calciumhexaaluminat (CA_6) und Calciumdialuminat (CA_2) aufweist, in Anteilen zwischen jeweils 2 und 50%, vorzugsweise zwischen jeweils 20 und 30% enthalten sein können. Der Rohstoff kann gesintert, geschmolzen oder nicht vorsynthetisiert als Mischungsspellets, -briketts o. ä. eingesetzt werden. Der Stein kann keramisch gebrannt oder mit Graphit, Ruß oder anderen Kohlenstoffträgern zwischen 1 und 20% versetzt und mit Kunstharz- oder Pech gebunden verwendet werden. Ferner kann der Versatz sowohl geformt, also zu Steinen verpreßt oder ungeformt, insbesondere als Stampf- oder Reparaturmasse verarbeitet werden. Alle Prozentangaben sind Masseprozent (M%).

Bei dem erfindungsgemäßen Versatz bzw. aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellten Formkörpern ist von Vorteil, daß das spezielle Phasengemisch weder mit sauren noch mit neutralen oder basischen Schlacken eine nennenswerte Reaktion eingeht. Hierdurch wird vermieden, daß sich aus dem mineralischen oxidischen Material und der Schlacke während des Einsatzes nicht feuerfeste oder weniger feuerfeste Verbindungen bilden, die mit der Schlacke abgespült werden können. Insofern weist das erfindungsgemäße Material eine überragenden und vorher nicht gekannte Korrosionsfestigkeit auf. Diese Korrosionsfestigkeit kann in Verbindung mit Kohlenstoffträgern in Verbindung mit einer Pech- und/oder Harzbindung noch weiter gesteigert werden. Die Verschleißresistenz derartiger Steine liegt in einem Be-

reich, der mit keinem bekannten feuerfesten Material vorher zu erreichen war. Insbesondere kann eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens erreicht werden, welche über der liegt, die beim Einsatz von Kohlenstoff in anderen Steinsorten erreichbar ist. Es ist daher ein synergetischer Effekt zwischen dem speziellen Phasengemisch und dem Kohlenstoff anzunehmen. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, daß das Material nach dem Einsatz gefahrlos für das Personal aus- bzw. abgebrochen werden kann, da von dem Rohstoff auch nach dem Einsatz keine bekannten Gefahren ausgehen. Ferner verhält sich das ausgebrachte Material auch auf Deponien unproblematisch.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Abbildung mit mehreren Figuren beispielhaft erläutert. Es zeigen dabei:

Fig. 1 ein vergrößertes Schliffbild der Kontaktzone zwischen einer eisenreichen neutralen Schlacke und dem erfindungsgemäßen Material nach dem Einsatz;

Fig. 2 ein Schliffbild wie in Fig. 1, wobei die Schlacke basisch ist;

Fig. 3 ein weiteres Schliffbild gemäß Fig. 1;

Fig. 4 ein Schliffbild zeigend die Kontaktzone zwischen einer eisenreichen neutralen Schlacke und einem Al_2O_3 -C-Material;

Fig. 5 ein Schliffbild gemäß Fig. 4, wobei eine basische Schlacke verwendet wurde;

Fig. 6 ein Schliffbild nach Fig. 5, wobei eine saure Schlacke verwendet wurde;

Fig. 7 ein Schliffbild, zeigend die Kontaktzone zwischen einer neutralen eisenreichen Schlacke und einem MgO -C-Material nach dem Einsatz;

Fig. 8 ein Schliffbild gemäß Fig. 7, wobei eine saure Schlacke verwendet wurde.

Als Ausgangsstoffe bzw. als Basis für die Herstellung und als wesentlicher Bestandteil des Versatzes werden Aluminiumoxid und Calciumoxid verwendet. Insbesondere wird das Aluminiumoxid durch handelsübliche Tabular-Tonerde und der Kalk durch handelsüblichen gebrannten, insbesondere hartgebrannten Kalk zur Verfügung gestellt. Diese in der Steine- und Erden-Industrie ansich üblichen Rohstoffe weisen somit die für diese Rohstoffe üblichen Verunreinigungen auf. Die Verunreinigungen bezogen auf die fertige Mischung aus Tonerde und Kalk soll 5% nicht übersteigen, wobei sie sich aus max. 3% SiO_2 , max. 3% Fe_2O_3 und max. 3% MgO sowie max. 3% TiO_2 zusammensetzen können.

Für die Weiterverarbeitung der Ausgangsstoffe gibt es mehrere Möglichkeiten. Allen möglichen Verfahren ist gemeinsam, daß die Hauptkomponenten Al_2O_3 und CaO zunächst bis zur Homogenität vermischt werden. Hierbei wird die Mischung derart eingestiegt, daß die Rohstoffmischung aus Al_2O_3 - CaO (AC) zwischen 80 und 99% Al_2O_3 und zwischen 1 und 20% MgO enthält, wobei die zuvor erwähnten Verunreinigungen hierin enthalten sind. Dieser Ausgangsstoff bzw. Zwischenprodukt kann gesintert, geschmolzen oder nicht vorynsynthetisiert als Mischungspelletts, -bricks o. ä. weiterverarbeitet werden.

Beim Sintern wird der Rohstoff auf verschiedenste Arten und Weisen in verschiedene mögliche Formen gepreßt und anschließend Temperaturen ausgesetzt, die ein Sintern, also eine Feststoff-Feststoff-Reaktion zwischen den Bestandteilen ermöglicht. Der gesinterte Rohstoff kann anschließend gegebenenfalls gebrochen bzw. gemahlen und auf eine gewünschte Korngröße und Kornverteilung in Fraktionen klassiert werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Zwischenprodukt im Lichtbogen aufzuschmelzen, die gehildete AC-Schmelze abzukühlen und die abgekühlte Schmelze zu brechen, zu mahlen und entsprechend zu klassieren.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Zwischenprodukt zu pelletieren. Hierbei wird die Mischung beispielsweise in einem Pelletier-Mischer oder einem Pelletier-Teller vorgelegt und üblicherweise unter Eindüsung von geeigneter Flüssigkeit zu Pellets gerollt, wobei diese Pellets anschließend in die gewünschten Kornfraktionen klassiert werden können. Für das Pelletieren ist es von Vorteil, die Ausgangsstoffe CaO und Al_2O_3 auf eine Einheit aufzunehmen, die das Pelletieren ermöglicht und zudem nachfolgenden Reaktionen zwischen den Ausgangsstoffen bei hohen Temperaturen gewährleistet.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Ausgangsstoffe Al_2O_3 und CaO - ebenfalls vorzugsweise fein aufgemahlen - nachdem sie bis zur Homogenität gemischt wurden, einer Brekietterpresse aufzugeben und dort zu Brekietts bzw. Tabletten zu verpressen. Hierbei ist es insbesondere möglich, in sehr exakter Weise verschiedene Tabletten bzw. Brekiettsgrößen zu pressen und hierdurch bereits ein vorbestimmtes Kornband bzw. vorbestimmte Korngrößen-Fraktionen zu erzielen.

Bei dem vorynsynthetisierten AC-Material, d. h. dem durch Sintern oder Schmelzen gewonnenen AC bildet sich durch das Vorynsynthetisierungsverfahren ein Phasengemisch aus α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , Ca_6 (Calciumhexaaluminat) und Ca_2 (Calciumdialuminat) aus. Die jeweiligen Mineralphasen können in Anteilen zwischen 2 und 50% in dem Ausgangsstoff vorhanden sein. Diese vorynsynthetisierte Material findet insbesondere dort als Rohstoff seinen Einsatz, wo aus diesem Ausgangsmaterial unter Hinzufügung eines Kohlenstoffträgers wie Graphit oder Ruß sowie eines Harzes oder von Pech als Binder ein ungebrannter kohlenstoffhaltiger Stein bzw. ein ungebranntes kohlenstoffhaltiges Material (AC-C) erzeugt werden soll.

Das nicht vorynsynthetisierte Ausgangsmaterial (AC) wird insbesondere dort eingesetzt, wo nach Zugabe eines Binders, insbesondere Sulfatbinder eine nachfolgende Verpressung zu Steinen stattfindet und ein keramischer Brand nachfolgt. Während des keramischen Brandes bilden die nicht-vorynsynthetisierten Ausgangsstoffe also Pellets, Tabletten bzw. Brekietts das bereits erwähnte Phasengemisch aus.

Das vorynsynthetisierte Material wird insbesondere auf die nachfolgende Art und Weise weiterverarbeitet.

Zur Herstellung des Versatzes wird das Kornband aus mehreren Kornfraktionen zusammengesetzt. Anschließend wird dieses Kornband bis zur Homogenität gemischt und während des Mischens der trockene Kohlenstoffträger wie Graphit oder Ruß zugesetzt. Sollen Formkörper mit einer Einkomponenten-Harzbindung (Resolharz) erzielt werden, wird anschließend in den kalten Mischer das Einkomponentenharz zugegeben und bis zur Homogenität gemischt. Wird eine Harz-Härtarmischung (Novolak-Harz) verwendet, wird zunächst das Harz mit dem Härter vorgemischt und gemeinsam zugegeben oder zunächst nur das Harz und dann der Härter zugegeben und jeweils bis zur Homogenität gemischt. Die fertige Versatzmischung wird dann in der Feuerfest-Industrie üblichen Pressen zugeführt und dort zu Formkörpern verpreßt, beispielsweise mit einem Preßdruck von 180 N/mm².

Bei der Verwendung von Kunstharzen zur Bindung beträgt deren Anteil am Gesamtversatz 1 bis 5 Masse-%, insbesondere bevorzugt 2 bis 3 Masse-%. Der Hauptkohlenstoffträger, insbesondere in Form von Ruß und/oder Graphit liegt zwischen 0,5 und 30 Masse-%, insbesondere bevorzugt zwischen 11 und 15 Masse-%. Zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der kohlenstoffhaltigen Formkörpern können zusätzlich noch Antioxidantien, insbesondere in Form von

- 5 Metallen wie Al, Mg oder Si. Gleichwirkend sind auch Carbide, Boride und Nitride.
Die fertiggestellten, harzgebundenen Formkörper werden anschließend dem für diese Technologie üblichen Temper- bzw. Härtungsschritt bei Temperaturen zwischen 120°C und 200°C unterworfen.

- Soll eine Pechbindung des Versatzes erzielt werden, werden die Verfahrensschritte bis zur fertigen Mischung der festen Bestandteile, inklusive eventuell notwendiger Nebenbestandteile wie Antioxidantien und weiterer bekannter Neben-
10 bestandteile durchgeführt. Anschließend wird diese Vormischung in einen beheizten Mischer gegeben, wo der Mischung Pech zugeführt und bis zur Homogenität vermischt wird. Es wird insbesondere ein Pechgehalt von 1 bis 5% angestrebt. Nach der Homogenisierung des Pechs oder dabei werden die Vernetzer für Pech zugegeben, insbesondere Schwefel und/oder Nitrat. Nach dem Verpressen auf den für diese Technologie üblichen Pressen, insbesondere beheizten Pressen werden die erzielten Formkörper einem Temperingschritt bei 200 bis 300°C unterworfen, wobei das Pech mit Hilfe der Vernetzungs-
15 mittel vernetzt.

Die auf die genannten Weisen erzielten Formkörper sind anschließend einsatzbereit und können an den entsprechenden Stellen im Ofen, Konverter bzw. Pfannen eingebaut werden.

- Das nicht vorsynthetisierte Material wird entsprechend klassiert und aus den entsprechenden Kornfraktionen ein gewünschtes Kornband erstellt. Die Kornfraktionen werden in einem Mischer vorgelegt und bis zur Homogenität gemischt.
20 Anschließend wird ein Binder, insbesondere für Sulfitablauge (Ligninsulfonat) und gegebenenfalls weitere übliche Nebenbestandteile zugegeben. Dieser Versatz wird den üblichen Pressen zugeführt und auf den Pressen bei einem Prüfdruck von 100–180 MPa verpreßt. Die so erhaltenen grünen Formlinge werden einem Ofen, insbesondere einem Tunnelofen zugeführt und in dem Tunnelofen bei einer Maximaltemperatur von bis zu 1750°C zu den fertigen einsatzbereiten Formkörpern gebrannt.

- 25 Selbstverständlich kann auch vorsynthetisierter AC nach dem zuvor beschriebenen Verfahren zu keramisch gebrannten (direktgebundenen) Steinen verarbeitet werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1

- 30 Kunstharz gebundener Formkörper

- Die Ausgangsstoffe Tabular-Tonerde und gebrannter und/oder gelöschter Kalk (gemahlen) werden im angelieferten Zustand in einem Mischer vorgelegt und bis zur Homogenität gemischt. Die Mischung wird einem Elektro-Lichtbogen-Aggregat aufgegeben und im Lichtbogen erschmolzen. Die schmelzflüssige Mischung wird ausgegossen und mit Hilfe
35 von Metall-Trommeln oder mit Hilfe von größeren Metallflächen unter Normalbedingungen, d. h. an der Luft abgekühlt. Die abgekühlte, kristallisierte Schmelze wird anschließend gebrochen und gemahlen. Der gemahlene Ausgangsstoff (AC) wird klassiert und in Kornfraktionen zerlegt. Aus den Kornfraktionen wird ein gewünschtes Kornband mit einer gewünschten minimalen und maximalen Korngröße, insbesondere aus einer Mehlfraction, einer Fein- und Feinstkornfraktion und einer Grobkornfraktion zusammengesetzt und in einem Mischer vorgelegt. Die Mischungsfraktionen werden im Mischer bis zur Homogenität gemischt und anschließend 10% Graphit zugegeben und bis zur Homogenisierung des Graphits in der Ausgangsmischung weitergemischt. Schließlich werden 3% Phenolharz zugegeben und ebenfalls bis zur Homogenisierung weitergemischt. Der so erhaltene Rohversatz wird einer hydraulischen Presse aufgegeben und mit 160 MPa Enddruck zu Formkörpern verpreßt. Die Formkörper werden anschließend einem Temperingschritt bei 120 bis
45 200°C gehärtet.

In äquivalenter Weise, insbesondere nach der für diese Formkörper üblichen Verfahrensweise werden ein MgO-C und Al₂O₃-C-Stein als Vergleichsstein hergestellt.

Die Zusammensetzung der drei Versätze ergibt sich aus der Tabelle:

- | | MgO-C | Al ₂ O ₃ -C | Al ₂ O ₃ -CaO-C
(AC-C-Stein) |
|---------------|-------------|---|---|
| 50 Oxid | 87 % MgO *) | 87 % Al ₂ O ₃ **) | 81 % Al ₂ O ₃ **) |
| Graphit | 10 % | 10 % | 6 % CaO |
| 55 Phenolharz | 3 % | 3 % | 10 % |
| | | | 3 % |

- 60 *) z. B. in Form von Sinter- oder Schmelzmagnesia

**) z. B. Tabulartonerde und/oder Schmelzkorund

- 65 Die Eigenschaften der erzielten Formkörper ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle:

	MgO-C	Al ₂ O ₃ -C	AC-C-Stein	
FRD [g/cm ³]	3.03	3.14	3.03	
FRD n.V. [g/cm ³]	3.00	3.13	2.99	5
E-Modul [GPa]	41.00	52.53	33.17	
E-Modul n.V. [GPa]	10.30	20.00	7.54	
offene Porosität [%]	4.55	8.24	6.00	10
offene Porosität n.V. [%]	10.12	12.23	11.63	
KDF [MPa]	42.80	70.65	49.90	
KDF n.V. [MPa]	19.70	28.35	16.50	15
KBF [MPa]	11.50	15.45	11.41	
KBF n.V. [MPa]	2.35	5.33	2.96	
HBf [MPa]				
1000°C	3.47	6.04	3.17	20
1200°C	3.18	4.65	2.51	
1500°C	2.34	3.39	2.11	

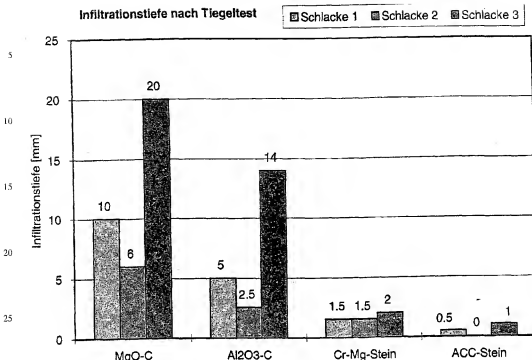
Zur Untersuchung der Einsatzigenschaften, insbesondere zur Untersuchung der Schlacken-Kompatibilität wird mit diesen drei Materialien bzw. Steinen ein sog. Tiegeltest (DIN 51069 Teil II) durchgeführt. Zudem wird zum Vergleich ein direktgebundener Chrommagnesiastein der handelsüblichen Sorte Ankrom B 65 für den Versuch herangezogen.

Zur Durchführung des Vergleichs werden aus den Steinen hohlzylindrische Tiegel mit einem Durchmesser von 50 mm bei einer Tiefe von 50 mm herausgebohrt. Um das Verhalten der Steine gegenüber Schlacken zu prüfen, werden drei Tiegel je einer Steinsorte mit Schlackenpulvern befüllt, wobei ein Stein mit einem eisenreichen neutralen Schlackenpulver, ein Tiegel mit einem stark basischen Schlackenpulver und ein Tiegel mit einem sauren Schlackenpulver befüllt wird. Die Schlackenpulver setzen sich wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich zusammen:

Gehalte [%]	Schlacke 1	Schlacke 2	Schlacke 3	
CaCO ₃	24.0	74.0	35.0	35
SiO ₂	26.8	11.0	50.0	
FeO	49.2		5.0	
Al ₂ O ₃		3.7	10.0	40
MgO		3.8		
CaF ₂		7.5		
Basizität	1.0	> 6	0.5	45

Die gefüllten Tiegel bzw. die Steine werden anschließend in einen Kammerofen eingesetzt und bei 1650°C sechs Stunden thermisch behandelt.

Nach Abschluß des Tiegeltests werden die Tiegel diagonal zersägt und die Eindringtiefe der Schlacke sowie die Reaktion zwischen Schlacke und Tiegelmateriale mikroskopisch analysiert. Das folgende Diagramm zeigt die Eindringtiefe der flüssigen Schlacken in das Steinmaterial:



Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, werden die Vergleichsmaterialien je nach Schlackenzusammensetzung mehr oder weniger stark infiltriert. Die geringste Infiltration der der Erfindung gegenüberstellten Vergleichsmaterialien zeigt der Chrommagnesiastein. Aber auch gegenüber dem Chrommagnesiastein zeigt der ACC-Stein eine erheblich geringere Infiltration. Die Begutachtung der Schliffbilder legt dar, daß die Schlacken in den ACC-Stein praktisch nicht eindringen. Die Tegel sind nach dem Tiegeltest praktisch unversehrt. Darüberhinaus zeigen die Mikrobilder, daß im Vergleich zu den anderen, ökologisch unbedenklichen Testkandidaten MgO-C und Al₂O₃-C auch eine erheblich geringere Korrosion auftritt. In Fig. 1 und 2 ist zu erkennen, daß eine Reaktion zwischen dem erfindungsgemäßen Material und den angreifenden Schlacken praktisch nicht stattfindet. Dergegenüber ist aus den Abb. 4 bis 8 ersichtlich, daß die übrigen Materialien in ganz erheblicher Weise sowohl infiltrativ als auch korrosiv angegriffen wurden und die Basismaterialien an der Kontaktzone intensiv umgesetzt wurden.

Beispiel 2

Keramisch gebrannter Formkörper

In einem weiteren Versuch werden die Vergleichsmaterialien als keramisch gebrannte Steine gegenübergestellt und bei diesen der Tiegeltest durchgeführt. Das heißt in diesem Fall, daß die Materialien Al₂O₃, MgO und das erfindungsgemäße AC-Material unter Abwesenheit von Kohlenstoff mit einer herkömmlichen keramischen Bindung hergestellt werden. Nach dem Tiegeltest kann bei diesem Beispiel festgestellt werden, daß selbstverständlich die Infiltration höher ist, da die Schlackenbremse Kohlenstoff fehlt. Jedoch zeigt das erfindungsgemäße Material auch bei der Abwesenheit von Kohlenstoff die überraschende Eigenschaft, daß eine Korrosion mit den oben erwähnten Schlacken erheblich geringer ausfällt als bei den Vergleichsmaterialien.

Die Gründe für diesen überraschenden Effekt sind noch nicht geklärt, wobei bei der AC-Kohlenstoffmischung zudem ein überraschender synergistischer Effekt auftritt. Im Gegensatz zu dem auch aus den anderen Steinmischungen bekannten Effekt der Verringerung der Benetzbarkeit durch die Schlackenbremse Kohlenstoff tritt hier ein noch nicht geklärtter Effekt auf, der die Korrosions-Resistenz des Basismaterials weiter erhöht.

Bei dem erfindungsgemäßen mineralischen oxidischen Grundstoff bzw. bei daraus hergestellten Formkörper ist von Vorteil, daß das erfindungsgemäße Material erstmalig eine universelle Beständigkeit gegenüber allen Arten metallischer Schlacken aufweist, wobei die Beständigkeit gegen jeden einzelnen Schlackentyp die Beständigkeit der normalerweise in diesem Bereich eingesetzten Spezialsteine bei weitem übertrifft. Zudem weist das erfindungsgemäße Material gegenüber anderen universell einsetzbaren Materialien (Chrommagnesia) nicht nur eine deutliche Überlegenheit bezüglich der Korrosions- und Infiltrationsresistenz, sondern insbesondere eine ökologische und arbeitshygienische Unbedenklichkeit auf. Die genannten Vorteile bieten dem Anwender des erfindungsgemäßen Materials als feuerfeste Auskleidung eine massive Kosteneinsparung, da das Material weniger verschleißt, universell einsetzbar ist und zudem unproblematisch entsorgt werden kann.

Patentansprüche

1. Feuerfester Formkörper zumindest aufweisend eine mineralische, oxidische Komponente mit einer chemischen

Zusammensetzung aus 80 bis 99 Masse-% Al_2O_3 und 1 bis 20 Masse-% CaO und von 0 bis 5 Masse-% übliche Verunreinigungen, und wobei die mineralische, oxidische Komponente im wesentlichen aus einem Mineralphasengemenge von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Calciumhexaaluminat (CA_6) und Calciumdialuminat (CA_2) ausgebildet wird.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptphasen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_6 und CA_2 in Anteilen von jeweils 2 bis 50 Masse-%, vorzugsweise 20 bis 30 Masse-% in der mineralischen, oxidischen Komponente enthalten sind.

3. Formkörper nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein direkt gebundener, keramisch gebrannter Formkörper ist.

4. Formkörper nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein pechgebundener, kohlenstoffhaltiger Formkörper ist.

5. Formkörper nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein harzgebundener, kohlenstoffhaltiger Formkörper ist.

6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mit einem Einkomponentenharz gebunden ist.

7. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mit einem Zweikomponentenharz gebunden ist.

8. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoffträger Graphit und/oder Ruß enthalten ist.

9. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 30 Masse-%, insbesondere 11 bis 15 Masse-% Kohlenstoffträger enthalten sind.

10. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 5 Masse-%, insbesondere 2 bis 3 Masse-% Harz enthalten sind.

11. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß metallische Antioxidantien, wie Al, Si oder Mg enthalten sind, insbesondere in Mengen von 0 bis 10 Masse-%.

12. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß 55 bis 99 Masse-% des mineralischen, oxidischen Bestandteils enthalten sind.

13. Formkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der mineralische, oxidische Bestandteil in einer für feuerfeste Formkörper üblichen Kornform, Kornverteilung und minimalen und maximalen Korngröße, insbesondere von 0 bis 10 mm, insbesondere in einer Mehl-, Feinst-, Fein- und Grobkornfraktion enthalten ist.

14. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß 90 bis 99 Masse-% des mineralischen, oxidischen Bestandteils enthalten sind.

15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der mineralische, oxidische Bestandteil in einer für direktgebundene feuerfeste Formkörper üblichen Kornform und Korngrößenverteilung, insbesondere mit Korngrößen von 0 bis 10 mm enthalten ist, wobei zumindest eine Mehl-, Fein-, Feinst- und Grobkornfraktion enthalten sind.

16. Versatz, insbesondere zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, insbesondere eines feuerfesten Formkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Versatz zumindest eine mineralische, oxidische Komponente mit einer chemischen Zusammensetzung aus 80 bis 99 Masse-% Al_2O_3 und 1 bis 20 Masse-% CaO, und von 0 bis 5 Masse-% übliche Verunreinigung enthält, wobei die mineralische, oxidische Komponente im wesentlichen aus einem Phasengemenge von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Calciumhexaaluminat (CA_6) und Calciumdialuminat (CA_2) ausgebildet ist.

17. Versatz nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptphasen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_6 und CA_2 in Anteilen von jeweils 2 bis 50 Masse-%, vorzugsweise 20 bis 30 Masse-% in der mineralischen, oxidischen Komponente enthalten sind.

18. Versatz nach Anspruch 16 und/oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische, oxidische Komponente aus einer Mischung von Al_2O_3 und CaO durch Sintern oder Schmelzen vorseynthetisiert ist.

19. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Sulfatblauge enthalten ist.

20. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Ein- oder Zweikomponentenharz enthalten ist.

21. Versatz nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 5 Masse-%, insbesondere 2 bis 3 Masse-% Harz enthalten sind.

22. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Pech enthalten ist.

23. Versatz nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Pech in einer Menge von 1 bis 5 Masse-% enthalten ist.

24. Versatz nach Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Versatz vernetzende Reagenzien für das Pech aufweist.

25. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Versatz Antioxidantien aufweist.

26. Versatz nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Antioxidantien metallische Antioxidantien wie Silizium und/oder Aluminium und/oder Magnesium sowie Carbide, Boride und Nitride sind.

27. Versatz nach Anspruch 25 und/oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Antioxidantien in einer Menge von 0 bis 10 Masse-% enthalten sind.

28. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kohlenstoffträger enthalten ist.

29. Versatz nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffträger Graphit und/oder Ruß aufweist.

30. Versatz nach Anspruch 28 und/oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffträger in einer Menge von

0 bis 30 Masse-%, insbesondere 11 bis 15 Masse-% enthalten ist.

31. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische, oxidische Komponente Korngrößen von 0 bis 10 µm aufweist.

32. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische, oxidische Komponente in Mengen von 55 bis 99 Masse-% enthalten ist.

33. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische, oxidische Komponente in Mengen von 90 bis 99 Masse-% enthalten ist.

34. Versatz, insbesondere zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers nach Anspruch 3, zumindest aufweisend eine mineralische, oxidische Mischung mit einer chemischen Zusammensetzung aus 80 bis 99 Masse-% Al_2O_3 und 1 bis 20 Masse-% CaO und von 0 bis 5 Masse-% übliche Verunreinigungen, wobei die mineralische, oxidische Mischung in Pellets, Briquets, Tabletten, Körnchen oder ähnlicher Form vorliegt, wobei CaO und Al_2O_3 in den Pellets, Tabletten, Briquets, Körnchen oder ähnlichem homogen verteilt sind.

35. Versatz nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß Al_2O_3 und CaO in feingemahlener Form in den Pellets, Briquets, Tabletten oder Körnchen enthalten sind.

36. Versatz nach Anspruch 34 und/oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets, Briquets, Tabletten oder Körnchen in Größen von 0 bis 10 mm enthalten sind.

37. Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Sulfatbläue enthalten ist.

38. Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und/oder 2 sowie 4 bis 12, insbesondere unter Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Sintern oder Schmelzen vorseitisierte mineralische, oxidische Komponente gebrochen und/oder gemahlen und entsprechend klassiert wird und ein gewünschtes Kornband aus mehreren Kornfraktionen zusammengesetzt wird und anschließend die Kornfraktionen bis zur Homogenität gemischt werden, wobei während oder nach dem Mischen der Kohlenstoffträger zugemischt wird und weiter bis zur Homogenität gemischt wird.

39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung aus mineralischem, oxidischen Material und Kohlenstoffträger ein Ein- und/oder Zweikomponenten-Kunstharz sowie gegebenenfalls Nebenbestandteile wie Antioxidantien zugemischt werden und die gesamte erzielte Mischung anschließend zu Formkörpern verpreßt wird und anschließend einer Härtung bei Temperaturen zwischen 120 und 200°C unterworfen wird.

40. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus mineralischem, oxidischen Material und Kohlenstoffträger gegebenenfalls in einem beheizbaren Mischer Pech zugegeben und die gesamte Mischung homogenisiert wird und der Mischung vernetzende Reagenzien für das Pech zugegeben werden und anschließend die Mischung zu Formkörpern verpreßt wird und die Formkörper bei einer Temperatur von 200 bis 300°C anschließend getempert werden, bis das Pech ausreichend vernetzt ist.

41. Verfahren zum Herstellen eines feuerfesten Formkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, insbesondere unter Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 34 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß Al_2O_3 und CaO gegebenenfalls fein vermahlen, gemeinsam vermischt und anschließend pelletiert, briquetiert, tablettiert oder auf andere Weise entsprechend geformt werden, wobei diese Formlinge unterschiedlicher Größe klassiert und ein gewünschtes Kornband aus mehreren klassierten Kornfraktionen zusammengesetzt wird und anschließend bis zur Homogenität gemischt und gegebenenfalls ein Bindemittel wie Sulfatbläue zugegeben wird und die gesamte Mischung anschließend zu Formkörpern verpreßt wird, wobei die Formkörper nach dem Verpressen einem keramischen Brand bei bis zu 1750°C unterworfen werden.

42. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 36 zur Herstellung von gepreßten Formkörpern.

43. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 36 zur Herstellung von gestampften Formkörpern.

44. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 36 als Stampf-, Spritz- oder Reperaturmasse.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

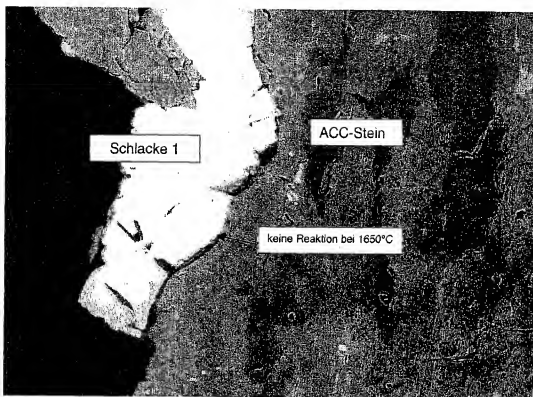


FIG. 1

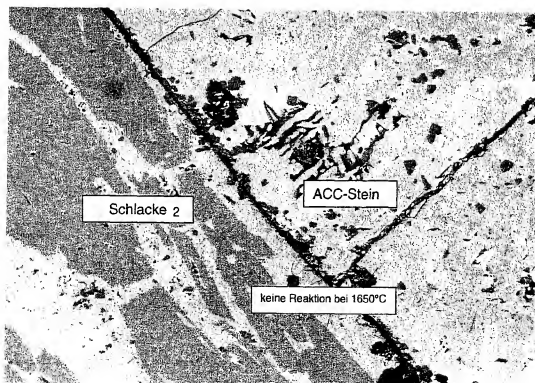


FIG. 2

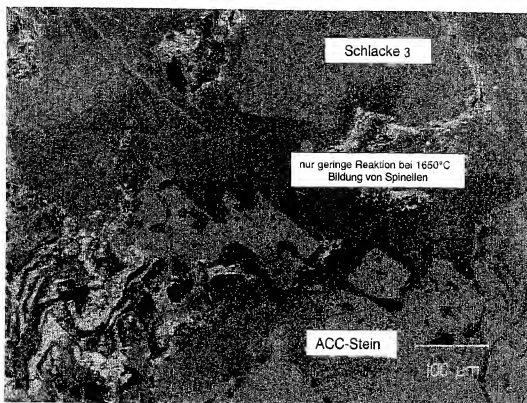


FIG. 3

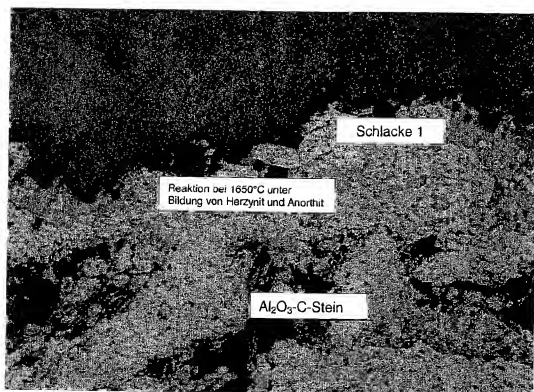


FIG. 4

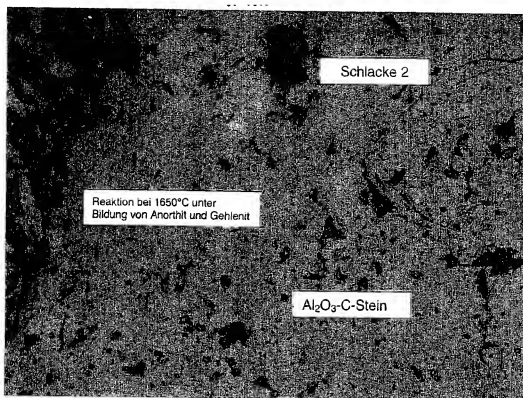


FIG. 5

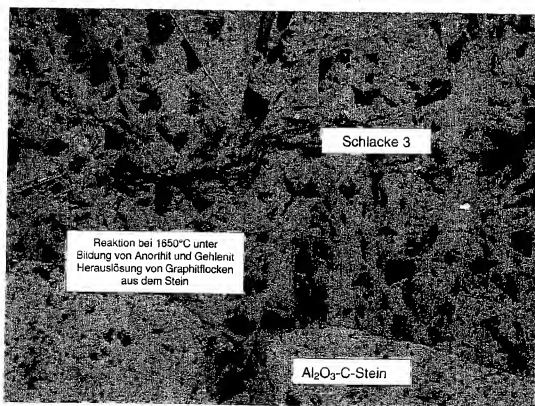


FIG. 6

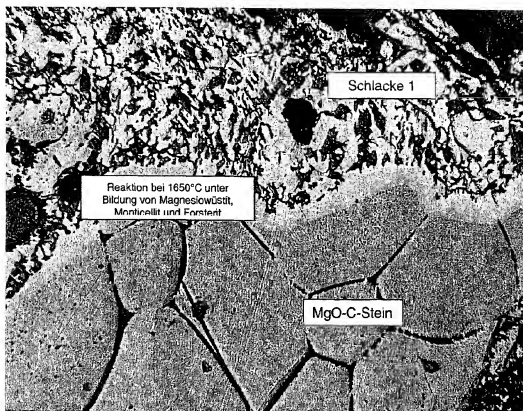


FIG. 7

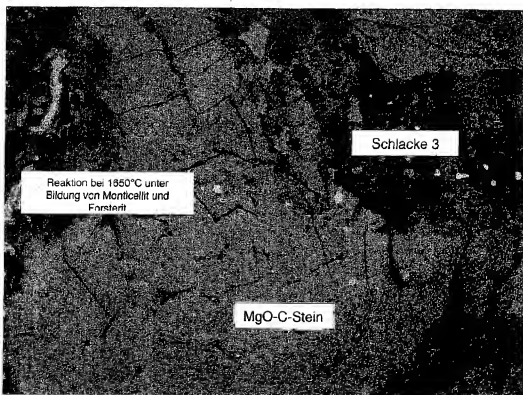


FIG. 8